

19.04.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

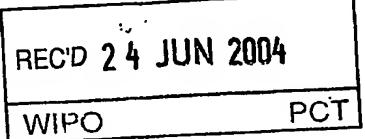
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-085564
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-085564]

出願人 東陶機器株式会社
Applicant(s):

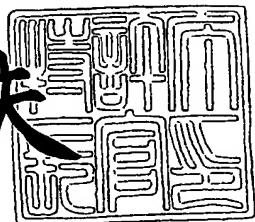


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 K1030365
【提出日】 平成15年 3月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器
株式会社内
【氏名】 亀島 順次
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器
株式会社内
【氏名】 新美 泰志
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器
株式会社内
【氏名】 中西 真
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器
株式会社内
【氏名】 大橋 英子
【特許出願人】
【識別番号】 000010087
【氏名又は名称】 東陶機器株式会社
【代表者】 重渕 雅敏
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 017640
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 機能性部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に形成された無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層と、第一層の表面の略全面にわたって無機充填剤が有機物バインダーによって固定化された第二層を有する機能性部材であって、前記第二層の有機物バインダーの含有量が、無機充填剤 100 体積部に対して 30～300 体積部であることを特徴とする機能性部材。

【請求項 2】 前記第二層の膜厚が、1～100 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の機能性部材。

【請求項 3】 前記無機充填剤の粒径が、60 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の機能性部材。

【請求項 4】 前記無機充填剤が酸化チタン、炭酸カルシウムのいずれかを含むことを特徴とする請求項 1～3 いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項 5】 前記有機物バインダーが有機物乳濁液の硬化物であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項 6】 前記有機物乳濁液中の有機物のガラス転移温度が -10～30 °C であることを特徴とする請求項 5 に記載の機能性部材。

【請求項 7】 前記第二層の表面に意匠層が形成されていることを特徴とする、請求項 1～6 いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項 8】 前記第二層の表面、または前記意匠層の表面にさらに撥水層が形成されていることを特徴とする、請求項 1～7 いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項 9】 前記第二層に抗菌剤、防カビ剤の少なくとも一つが配合されていることを特徴とする請求項 1～8 いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項 10】 前記撥水層に抗菌剤、防カビ剤の少なくとも一つが配合されていることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の機能性部材。

【請求項 11】 前記第二層に光触媒が配合されていることを特徴とする請求項 1～10 いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項12】 前記撥水層に光触媒が配合されていることを特徴とする請求項7、8、10いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項13】 前記第二層に撥水性添加剤が配合されていることを特徴とする請求項1～12いずれか一項に記載の機能性部材。

【請求項14】 請求項1に記載の機能性部材であって、前記基材が可とう性を有し、前記無機多孔質体が窒素ガス吸着により測定される細孔直径4～14nmの細孔の容積が0.1ml/g以上であり、かつ細孔直径1～200nmの全細孔容積が1.5ml/g以下であり、前記有機物のエマルジョンのガラス転移温度が−5～−50℃であることを特徴とする可とう性を有する機能性部材。

【請求項15】 前記有機物エマルジョンの乾燥物重量100重量部に対して無機多孔質体が200～500重量部配合されていることを特徴とする、請求項14に記載の可とう性を有する機能性部材。

【請求項16】 前記有機物エマルジョンの乾燥重量が100g/m²以下であり、前記有機物乳濁液の乾燥重量が50g/m²以下であり、基材を含む総有機物重量が300g/m²以下であることを特徴とする、請求項14または15に記載の可とう性を有する機能性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機多孔質体への水蒸気の吸脱着により空間の相対湿度を自律的に制御するとともに、有害化学物質、生活不快臭の吸着、除去機能、および抗菌、防カビ機能を有し、さらに防汚性にも優れた機能性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の居住環境は、断熱性、気密性の向上により、快適性を増しつつある一方で、湿気がこもりやすいという問題があり、かかる問題を解決するために、吸放湿性能を有する調湿建材が開発されている。

【0003】

さらには、近年、有害化学物質による室内環境汚染がシックハウス症候群とな

っている問題の早急な対応が望まれており、またトイレ臭、生ごみ臭、ペット臭などの生活不快臭に対する消臭・脱臭の要望も非常に強い。

そこで、前述の調湿建材では、吸放湿性能のみでなく、室内空気中の有害化学物質や生活不快臭の吸着、除去の効果も期待されている。

【0004】

しかしながら、このような調湿建材は、吸放湿性能を有する層、すわなち吸放湿層が水蒸気を吸着するとともに、空気中に浮遊する汚れ（特にたばこのヤニなどの水溶性の汚れ）を水蒸気とともに吸着してしまうため、汚れが付着しやすいという課題があった。

【0005】

また、上記以外にも、飲料、調味料などの液性の汚れが付着した場合においても、汚れが内部に浸透するため、拭き取りにくいという問題があった。

【0006】

そこで、従来、吸放湿層表面に透湿性のあるポリエチレン、ポリプロピレン、およびフッ素系樹脂フィルムを積層する方法が記載されている。（例えば、特許文献1参照）。

また、従来、吸放湿層表面に透湿性のある水性ウレタン樹脂を積層する方法が記載されている（例えば、特許文献2参照）。

さらに、従来、吸放湿樹脂中に撥水性添加剤を含有する方法が記載されている（例えば、特許文献3参照）。

【0007】

【特許文献1】

特開2000-117916号公報

【特許文献2】

特開2001-1479号公報

【特許文献3】

特開2001-186787号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特許文献1記載の吸放湿層表面に透湿性のあるポリエチレン、ポリプロピレン及びフッ素系樹脂フィルムを積層する方法では、透湿性の高い多孔質フィルムを用いており、比較的大きな細孔があいているため、水蒸気のみでなく、タバコのヤニ汚れも通過して内部に浸透しやすく、フィルムを積層していることで内部の汚れが拭き取りにくくなっている。

また、透湿性の低い、比較的緻密な樹脂フィルムを積層した場合には、水蒸気の透過の抵抗となるため、吸放湿量が著しく低下するという課題があった。

【0009】

特許文献2記載の吸放湿層表面に透湿性のある水性ウレタン樹脂を積層する方法では、水溶性樹脂を水に溶解させた場合、粒子径は極めて微細であるため、ほとんど無孔の緻密な被膜が形成され、タバコのヤニ汚れの通過を防ぐことが出来る。しかしながら、ウレタン樹脂の親水性基により透湿性を有しているだけで、吸放湿量がある程度は低下するという問題があった。

【0010】

特許文献3記載の吸放湿樹脂中に撥水性添加剤を含有する方法では、飲料、調味料などの液性の汚れに対しては防汚性はあるものの、タバコのヤニ汚れは吸着して内部に浸透してしまう。

【0011】

そこで、本発明では、無機多孔質体への水蒸気の吸脱着により空間の相対湿度を自律的に制御するとともに、有害化学物質、生活不快臭の吸着、除去機能、および抗菌、防カビ機能を有し、さらに防汚性にも優れた機能性部材を安価に提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、本発明では基材上に形成された無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層表面の略全面にわたつて無機充填剤が有機物バインダーによって固定化された第二層を有することを特徴とし、前記第二層の有機物バインダーの含有量が、無機充填剤100体積部に対して30～300体積部とすることで、空間の相対湿度を自律的に制御すると

ともに、有害化学物質、生活不快臭の吸着、除去機能、および抗菌、防カビ機能を有し、さらに防汚性にも優れた機能性部材を安価に提供することが可能となる。

【0013】

従来の技術では、水蒸気は透過し、タバコのヤニは透過させないような層を形成すべく様々な手法が検討されている。

【0014】

しかしながら、本発明者らは、水蒸気の透過を阻害せず、タバコのヤニを完全に透過させない第二層を工業的に安価に提供することが困難であるという結論に達し、新規な手法にて防汚性を發揮させることが可能であるということを見出した。

【0015】

すなわち、本発明は基材上に形成された無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層と、第一層の表面の略全面にわたって無機充填剤が有機物バインダーによって固定化された第二層を有する機能性部材であって、前記第二層の有機物バインダーの含有量が、無機充填剤100体積部に対して30～300体積部であることを特徴とする。

【0016】

ここで、無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層、すなわち吸放湿層は多孔質であり大きな表面積を有するため、水蒸気の吸放湿性能に優れ、かつ有害化学物質、生活不快臭の吸着、除去機能にも優れるが、一方でヤニ汚れをも吸着させやすいという課題がある。

【0017】

前述したような第二層を形成することで、水蒸気の透過を阻害することなくヤニ汚れの透過をある程度防止することができるし、例えヤニ汚れが透過し、吸放湿層に付着しても、その上に無機充填剤が有機物バインダーによって固定化された第二層が形成されているため、吸放湿層に付着した汚れが目立たず、外観上問題ない防汚性を付与することができる。

第二層の存在しない箇所は、吸放湿層へヤニ汚れが付着しやすい構造となり、

付着した汚れが目立ってしまうため、吸放湿層を略全面にわたって被覆していることが望ましい。略全面にわたってとは、具体的には吸放湿層の90%以上を被覆している状態を意味する。ごく一部に被覆されない箇所が存在しても実用上は問題ない。

無機充填剤100体積部に対して、有機物バインダーが30体積部より多ければ、下の層に対して十分な密着性が得られる。300体積部より多いと第二層膜厚が薄い場合には無機充填剤が少ないため隠ぺい性が低くなる、隠ぺい性を發揮できるよう無機充填剤の量を多くする、すなわち第二層膜厚を厚くすると吸放湿性能が低下するとともに、コスト面からも望ましくない。

【0018】

本発明の好ましい態様においては、前記第二層の膜厚が1～100μmであるようにする。第二層の膜厚が1μm以上であれば、十分な防汚性が得られる。膜厚が100μm以下であれば、水蒸気の透過の阻害が少なく、吸放湿量への影響が少ない。コスト面からも膜厚は100μm以下であるのが望ましい。

【0019】

本発明の好ましい態様においては、前記無機充填剤の粒径が、60μm以下であるようにする。

粒径が60μm以下であると、その粒子間も小さくなるため、防汚効果が良好であるとともに、外観上も表面が荒れ肌にならず、望ましい。

【0020】

本発明の好ましい態様においては、前記無機充填剤が酸化チタン、炭酸カルシウムのいずれかを含む。

酸化チタン、炭酸カルシウムは、顔料として広く用いられているように、隠ぺい性に優れた白色材料である。

従って、例えヤニ汚れが吸放湿層に吸着しても、隠ぺい性に優れる酸化チタン、炭酸カルシウムを用いることで吸放湿層に付着したヤニ汚れが目立つことがなく、外観上十分な防汚性を得ることが出来るし、また、第二層を酸化チタンや炭酸カルシウムなどの白色の材料で形成することは、その後、意匠形成するにおいて有利である。

【0021】

本発明の好ましい態様においては、前記有機物のバインダーが有機物乳濁液の硬化物であるようにする。

【0022】

そうすることで、工業的に安価な方法で第二層を形成することが出来る。ここで、有機物乳濁液とは、有機物成分が水中に安定に分散している状態のものを意味する。

【0023】

本発明の好ましい態様においては、前記有機物乳濁液のガラス転移温度が-10～30℃であるようにする。

ガラス転移温度が-10℃以上であれば、実使用条件、すなわち室温付近においてタック感が出ず、第二層へヤニが付着しにくい。30℃以下であれば、第二層が柔軟性をもつので、クラックが入りにくく、可とう性のある基材でも折り曲げ跡が残らない。

【0024】

本発明の好ましい態様においては、前記第二層の表面に意匠層が形成されているようにする。

そうすることで、ヤニ汚れに対する防汚性と吸放湿性能を損ねることなく、容易に意匠層を形成することができる。

【0025】

本発明の好ましい態様においては、前記第二層、または前記意匠層の表面に、さらに撥水層が形成されているようにする。

そうすることで、ヤニ汚れに対する防汚性と吸放湿性能と、さらに液性の汚れに対する防汚性も兼ね備えた機能性部材が得られる。

【0026】

前記第二層の表面に意匠層を形成し、さらにその表面に撥水層を形成すれば、ヤニ汚れに対する防汚性と吸放湿性能と、さらに液性の汚れに対する防汚性を損ねることなく意匠形成することができる。

【0027】

本発明の好ましい態様においては、前記第二層に抗菌剤、防カビ剤の少なくとも一方が配合されるようとする。

そうすることで、さらに抗菌性能、防カビ性能をも付与することが出来る。また、抗菌剤、防カビ剤は撥水層に配合されていても良い。

【0028】

本発明の好ましい態様においては、前記第二層に光触媒が配合されているようとする。

そうすることで、吸着した有害化学物質などの分解機能をも付与することができる。また、光触媒は撥水層に配合されていても良い。

【0029】

本発明の好ましい態様においては、前記第二層に撥水性添加剤が配合されているようとする。

そうすることで、ヤニ汚れに対する防汚性と吸放湿性能と、さらに液性の汚れに対する防汚性も兼ね備えた機能性部材を容易に得ることができる。

【0030】

本発明の、可とう性を有する機能性部材を提供するための好ましい態様においては、前記基材が可とう性を有し、前記無機多孔質体が窒素ガス吸着により測定される細孔直径4～14nmの細孔の容積が0.1ml/g以上であり、かつ細孔直径1～200nmの全細孔容積が1.5ml/g以下であり、前期有機物エマルジョンのガラス転移温度が−5～−50℃であるようにする。

そうすることで、可とう性を有し、ヤニ汚れに対する防汚性と吸放湿性能にも優れた機能性部材を得ることができる。

【0031】

本発明の好ましい態様においては、前記有機物エマルジョンの乾燥物重量100重量部に対して無機多孔質体が200～500重量部配合されているようする。

そうすることで、優れた吸放湿性能と、可とう性を有する機能性部材を得ることができる。

【0032】

前記可とう性を有する機能性部材は例えば建築用壁紙として利用することができます。

建築用壁紙として利用するには、建築基準法に定められる防火性を有している必要があり、前記有機物エマルジョンの乾燥重量が 100 g/m^2 以下であり、前記有機物乳濁液の乾燥重量が 50 g/m^2 以下であり、基材を含む総有機物重量が 300 g/m^2 以下であるようにする。

そうすることで、かつ吸放湿性能、ヤニ汚れに対する防汚性にも優れ、かつ建築基準法に定められる防火性を満足する建築用壁紙が得られる。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好ましい具体的な態様について説明する。

本発明において、無機多孔質体は例えば、アルミニナシリカキセロゲル多孔質体、シリカゲル、活性アルミナ、メソポーラスゼオライト、メソポーラシリカ、多孔質ガラス、アパタイト、珪藻土、セピオライト、アロフエン、イモゴライト、活性白土を例示することができる。

また、その細孔径は平均直径 $4 \sim 14\text{ nm}$ であり、細孔容積が $0.1\text{ m}^1/\text{g}$ 以上が好ましい。

無機多孔質体の吸放湿作用は、細孔への水蒸気の吸脱着によって行われる。細孔におけるガスの凝縮による液状化とその液体のガス化は、その細孔径に依存しておき、このような状態変化のおきる細孔半径は、ケルビンの毛管凝縮理論に基づくケルビン半径と呼ばれ、以下のケルビン式で定まる。

$$\ln P/P_0 = -2\gamma V l / r_m R T$$

ケルビン式より明らかのように、細孔径の大きさによって吸着量が増大する湿度の位置が決まる。

住環境において快適とされる相対湿度の範囲は、約 $40 \sim 70\%$ であるとされていることから、前記のケルビンの毛管凝縮理論式より、細孔のケルビン半径が約 $2 \sim 7\text{ nm}$ 、すなわち細孔直径 $4 \sim 14\text{ nm}$ であれば、最も理想的に快適とされる相対湿度の範囲内で自律的に湿度調整を行うことができる。

ここで、細孔の直径、細孔容積は窒素ガス吸着による吸脱着等温線の測定結果

から、脱着等温線を用いてBarrett Joyner Halenda法により計測することができる。

また、無機多孔質体の平均粒径は20~60μmが望ましく、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により計測される。

【0034】

上記無機多孔質体は市販の材料から選定して用いることもでき、また、次のように製造することも可能である。

【0035】

アルミナシリカキセロゲル多孔質体は、硝酸アルミニウム9水和物とオルト珪酸テトラエチルを所定のSiO₂/Al₂O₃比になるようにエタノールに溶かし、このとき必要に応じて所定量の水を加えて溶液を調整する。この溶液を3時間攪拌した後、25%アンモニア水を加え、共沈、ゲル化させる。このようにして得られたゲル化物を急速乾燥した後、300℃4時間焼成してアルミナシリカキセロゲル多孔質体を得ることが出来る。

【0036】

活性アルミナはカオリン鉱物の選択溶解法、pHスイング合成法などを用いても調整することできる。

【0037】

選択溶解法について説明する。カオリン鉱物を900~1200℃で仮焼し、非晶質シリカとスピネル層に相分離させる。仮焼温度はカオリン鉱物の不純物などにもよるが、通常950~1050℃が望ましく、さらに1~24時間程度加熱すれば良い。このように熱処理により得られた相分離物質にアルカリ、またはフッ酸にて処理することで非晶質シリカが選択的に溶解され、その溶解部が細孔として形成される。ここで、アルカリ処理としては1~5mol/l程度のKOH水溶液を用いることが特に好ましい。さらに好ましくは、50~150℃程度の加熱条件下で1~100時間程度保持することで、非晶質シリカが完全に溶解し、十分な容積を有する細孔が形成される。

【0038】

ここでpHスイング合成法とは、アルミニウムの酸性塩と塩基性塩の水溶液を

混合し、例えばpH=2、pH=10となるように交互に酸性塩、塩基性塩を添加することで、擬ペーマイトゲルを析出させる方法であり、酸性塩としては例えば硝酸アルミニウム、塩基性塩としてはアルミニ酸ソーダを用いることができる。これら水溶液を混合することで生成する擬ペーマイトゲルは、pHスイングを繰り返すことで粒成長し、スイング回数、スイングpHを制御することで、擬ペーマイトゲルの析出粒子径を制御することができる。このようにして得られる粒子径の制御された擬ペーマイトゲルを加熱焼成することで、擬ペーマイトがγアルミナ化し、その粒子間隙より細孔が形成された活性アルミナが得られる。従つて、擬ペーマイトゲルの析出粒子径を制御することで加熱焼成後の活性アルミナの細孔径を制御することが出来る。

【0039】

有機物エマルジョンは、アクリルエマルジョン、アクリルスチレンエマルジョン、アクリルシリコーンエマルジョン、エチレン酢酸ビニルエマルジョン、シリコーンエマルジョン、酢酸ビニルアクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルベオバエマルジョン、ウレタンアクリル複合エマルジョン、シリカ変性アクリル共重合エマルジョン、ステレンアクリルウレタン複合エマルジョン、エチレン酢酸ビニルアクリル複合エマルジョン、酢酸ビニルマレート共重合体水性エマルジョン、エチレン-ビニルエステル系共重合体水性エマルジョン、フッ素エマルジョンなどを例示することができる。

【0040】

本発明において第二層に用いる無機充填剤としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどのほか、珪砂、陶石粉碎物などの天然原料などを例示することができる。

【0041】

本発明において第二層に用いる有機物バインダーとしては、有機物乳濁液、水溶性樹脂、光硬化性樹脂などを例示することができ、工業的に安価な方法で第二層を形成することができることから、有機物乳濁液が特に好適に利用される。

有機物乳濁液としては、アクリル、アクリルスチレン、アクリルシリコーン、エチレン酢酸ビニル、シリコーン、酢酸ビニルアクリル、酢酸ビニル、酢酸ビニ

ルベオバ、ウレタンアクリル、スチレンアクリルウレタン複合系、エチレン酢酸ビニルアクリル複合系、酢酸ビニルマレート共重合体、エチレンービニルエステル系共重合体、フッ素、フルオロアクリレートなどの乳濁液が挙げられ、このうち少なくとも一種が利用できる。

【0042】

本発明において撥水層の形成方法としてはオレフィン系、シリコーン系、フッ素系などの撥水性樹脂やワックス等を用いることができる。

【0043】

本発明において用いる抗菌剤、防カビ剤としては主に有機系、無機系のものが利用できる。

有機系としてはトリアゾール系、アルコール系、フェノール系、アルデヒド系、カルボン酸系、エステル系、エーテル系、ニトリル系、過酸化物・エポキシ系、ハロゲン系、ピリジン・キノリン系、トリアジン系、イソチアゾロン系、イミダゾール・チアゾール系、アニリド系、ビグアナイド系、ジスルフィド系、チオカーバメート系、界面活性剤系、有機金属系が挙げられる。

無機系としてはオゾン系、塩素化合物系、ヨウ素化合物系、過酸化物系、ホウ酸系、イオウ系、カルシウム系、シリコフルオロトナトリウム系、金属イオン系が挙げられる。このうち、金属イオン系が特に好ましい。抗菌金属イオンは、次亜塩素酸、オゾン等と比較して、固体物内に保存固定しやすいからである。また、抗菌金属イオンは、該イオンを保存固定した固体物から、イオン溶出速度の制御により、必要な量だけ取り出せるので、より長期の使用に耐えやすいからである。抗菌性金属イオンには、銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等がある。

抗菌性金属イオンを放出する物質には、乳酸銀、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、酢酸第一銅、酢酸第二銅、硝酸銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛等の溶解性の抗菌性金属元素を含む化合物が挙げられる。

このうち、銀イオンは他と比較して細菌類に対する効果に優れており、また、銅イオンは他と比較して真菌に対する効果が優れているので、両イオンを適宜選択するか、双方併存させて使用するのが望ましい。

また、抗菌成分の放出速度や抗菌効果の発現方法、妨害要因への対処方法、樹

脂への成形特性などといった特徴づけを行うため、無機酸化物等の担体の孔や結晶格子中に抗菌成分である銀、銅、亜鉛等のイオンやそれらの化合物あるいは金属単体コロイドなどを担持する方法がとれる。担体としてはアパタイト、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、チタニア、層状ケイ酸塩、層状アルミノケイ酸塩、ゼオライト等が挙げられる。

また、抗菌処理製品は生活関連環境中で用いられることが多いため、高い耐塩素性が要求される。そこで、塩素に対し反応性に富む銀イオンをアニオン化したチオスルファト銀錯体により耐塩素性を確保する方法も挙げられる。

このほかにも動物、植物などから得られる天然物由来系が挙げられる。一例として、キチン・キトサン、アミノ配糖体化合物、ヒノキチオール、ヨモギエキス、アロエエキス、シソの葉エキス、ドクダミ、甘草、ツバキ科植物抽出物、天然イオウ、カラシ・ワサビ抽出物、竹抽出物が挙げられる。

【0044】

本発明において用いる光触媒としては、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化錫、酸化バナジウム、酸化タンゲステンなどを用いることが出来る。特に材料自身の安定性、光触媒活性、入手の容易さなどから酸化チタンが好ましく、特にその結晶形はアナターゼであることが望ましい。

また、光触媒には、抗菌防カビ性能の付与や、光触媒活性の向上のために金属を担持することもでき、担持する金属としては金、銀、銅、亜鉛、白金などを用いることが出来る。

【0045】

本発明において撥水層の撥水性添加剤には、シリコーン系又はフッ素樹脂系を用いることができる。

シリコーン系の撥水性添加剤としては、例えば、ポリシロキサン、ポリメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン等の分子内にシロキサン鎖 [—Si(R₁, R₂)—O—Si(R₁, R₂)—O—] (式中、R₁, R₂ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表す。)]、あるいは、シラン鎖 [—Si(R₃, R₄)—Si(R₃, R₄)—] (式中、R₃, R₄ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表す。)] を有する珪素化合物、シリコーン樹脂等を

用いることができる。

フッ素樹脂系の撥水性添加剤としては、例えば、原料モノマー中にフッ素原子を含む有機系樹脂がある。例えば、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化ーパーフロアルコキシエチレン共重合体（PFA樹脂）、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、フッ化ゴム等のフッ素系樹脂やフッ素系界面活性剤を用いることができる。これらのうち、撥水性能の点からはフッ素樹脂系添加剤を用いるのが好ましい。

撥水性の付与には、撥水性添加剤を含有する撥水層を形成しても良いし、無機充填剤を含む第二層に撥水性添加剤を配合しても良い。

撥水性添加剤の無機充填剤を含む第二層への添加量は、無機充填剤100重量部に対し、0.1～100重量部が好ましい。

添加量が0.1重量部より少ないと、撥水性が充分でなく、100重量部よりも多くても、撥水性はあまり向上せず、経済上の点から好ましくない。

ここで、撥水性とは水との接触角が110°以上となる表面状態を言う。

【0046】

前記無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物のコート剤を基材に塗布する方法としては、例えばディッピング法、スピンドルコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、ロールコート法ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。膜厚は、ディッピング法における引き上げ速度やスピンドルコート法における基板回転速度などを変化させることと、コート剤の固体分濃度や粘度を変えることにより制御することができる。

コンマコーティングなどで機械塗工する際、基材表面に良好に被覆するには、コート剤に含まれる水の量は、固体分を100重量部としたときに20～80重量部であり、粘度は2000～8000mPa・sに制御することが好ましい。特に、粘度は2000mPa・sより低いと塗工面にクレーターのような大きな凹部が発生し、撥水性のばらつきが出てしまい、また、8000mPa・sより高いと均一に塗工することが難しくなる。

【0047】

塗布したコート剤を乾燥硬化させる方法としては、常温乾燥も可能であるが、

生産性の面から強制加熱による方法も用いることが出来る。強制加熱の方法としては、遠赤外線による加熱乾燥、温風加熱による乾燥など特に制限なく用いることが出来るが、生産性の面から乾燥温度が100℃以上であることが望ましい。

【0048】

前記無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層表面に、無機充填剤が有機物バインダーによって固定化された第二層を形成する方法としては、グラビア印刷法あるいはスクリーン印刷法ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。

膜厚は無機充填剤を含む塗布液の固体分濃度や粘度を調整することや、印刷速度の制御により調整できる。グラビア印刷法、スクリーン印刷法のどちらでも製膜可能であるが、薄膜に製膜するにはグラビア印刷法の方が適している。

無機充填剤を含む塗布液の固体分濃度や粘度を調整するための希釀液として、水やイソプロピルアルコール、エタノールなどのアルコールを用いることが出来る。工業的にはアルコール希釀液を用いた方が塗工後の乾燥温度をより低く、乾燥時間もより短くできる。

【0049】

無機充填剤を含む塗布液を乾燥硬化させる方法としては、常温乾燥も可能であるが、生産性の面から強制加熱による方法も用いることが出来る。強制加熱の方法としては、遠赤外線による加熱乾燥、温風加熱による乾燥など特に制限なく用いることが出来るが、生産性の面から乾燥温度が100℃以上であることが望ましい。

【0050】

前記撥水層を形成する方法としては、グラビア印刷法、スクリーン印刷法ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。

撥水層を乾燥硬化させる方法としては、常温乾燥も可能であるが、生産性の面から強制加熱による方法も用いることが出来る。強制加熱の方法としては、遠赤外線による加熱乾燥、温風加熱による乾燥など特に制限なく用いることが出来るが、生産性の面から乾燥温度が100℃以上であることが望ましい。

【0051】

前記第二層の表面に意匠層を形成する方法、また、前記撥水層を形成する方法としては、スクリーン印刷法、グラビア印刷法ならびにこれらの併用等公知の方法を用いることができる。

【0052】

光触媒粒子の撥水性樹脂層への添加量は、撥水性樹脂層の固形分100重量部に対し、1～40重量部が好ましい。添加量が1重量部より少ないと、光触媒活性が充分でなく、40重量部より多いと、光触媒活性が飽和するので経済上の点から好ましくない。

【0053】

本発明において、可とう性を有する基材としては、紙、合成樹脂シート、織布、不織布、ガラス繊維シート、金属繊維、難燃裏打紙、壁紙用基材紙などを例示することができる。

【0054】

本発明の可とう性を有する機能性部材を建築用壁紙として用いる場合には、価格、生産性の面から壁紙用基材紙を用いることが望ましい。

【0055】

壁紙用基材紙としては、特に裏打紙、フィルム、不織布の3層構造からなる基材紙がより望ましい。

不織布上に吸放湿層（第一層）が形成されているようにすると、所謂アンカー効果により吸放湿層の密着性を高めることができるとし、不織布と裏打紙の間にフィルムが配置されていることにより、前記コート剤を基材にコーティングする際に、基材紙にしわが発生することを防止することができる。

また、このような基材紙はほとんど有機物を主体とする可燃物であり、重量が 150 g/m^2 以下のものが望ましい。

多量に有機物を含有する基材紙を用いると、総有機物含有量を 300 g/m^2 以下とするためには吸放湿層の有機物量を減少させが必要となり、結果的に吸放湿層を薄くすることとなり、吸放湿性能が低くなってしまう。

【0056】

本発明の可とう性を有する機能性部材を建築用壁紙として用いる場合には、前

記意匠層を形成するにあたって、意匠層の有機物量が 50 g/m^2 以下であることが望ましい。

建築用壁紙としての意匠形成としてはこの程度の重量で十分であるし、 50 g/m^2 より多くなると、防火性に対して悪影響を及ぼすため望ましくない。

【0057】

本発明の機能性部材の用途は、壁、床、天井などの建築物内装材が代表的であるが、その他、自動車、電車、船舶、航空機などの乗り物の内装材など広範囲に利用することができる。

【0058】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

無機多孔質体の物性測定は下記の方法で行った。

細孔径、細孔容積の測定：各試料の窒素ガス吸脱着等温線を測定し、Barrett Joyner Halenda法により、脱着側の等温線を用いて細孔径、細孔容積を計測した。測定には比表面積／細孔分布測定装置（ASAP 2000：マイクロメリティックス社製）を用いた。測定に際しては、試料約0.2gを用いた。前処理として、 110°C で 10^{-3} Torr 未満になるまで加熱脱気を行い、水蒸気などの吸着成分の除去を行った。

無機多孔質体、および無機充填剤の平均粒径の測定：レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（セイシン企業製レーザーマイクロンサイザーLMS-30）を用いた。

【0059】

有機物エマルジョン、及び有機物乳濁液の物性測定は下記の方法で行った。

有機物エマルジョン、及び有機物乳濁液の平均粒径の測定：レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（セイシン企業製レーザーマイクロンサイザーLMS-30）を用いた。

なお、平均粒径は数換算によるものである。

【0060】

有機物エマルジョン、及び有機物乳濁液のガラス転移温度の測定：ホモポリマ

ーのガラス転移温度を用い、次式により算出した。

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^n (W_i / T_{g,i})$$

T_g : 共重合体の T_g (K)

$T_{g,i}$: 共重合モノマーのホモポリマーの T_g (K)

W_i : 共重合モノマーの重量分率

なお、ホモポリマーの T_g は、エマルジョン工業会基準を用いる。

【0061】

実施例 1

[機能性部材サンプルの作製] .

基材として、裏打紙、フィルム、不織布の3層構造からなる壁紙用原紙を用いた。壁紙用原紙の重量は 111 g/m^2 であった。

無機多孔質体は、活性アルミナを用いた。活性アルミナの細孔直径 $4 \sim 14\text{ nm}$ の細孔容積 0.41 ml/g 、全細孔容積 0.50 ml/g 、平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

有機物のエマルジョンとして、アクリルエマルジョンを用いた。エマルジョンのガラス転移温度 -43°C 、エマルジョン中の粒子の粒径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 、有効成分は 60% であった。

【0062】

表1の配合にしたがって、原料を混練機に投入し、混練し、コート剤を得た。コーティングはコンマコーティングで、乾燥後の第二層の厚みが $350\text{ }\mu\text{m}$ となるよう製膜し、 150°C で乾燥させて無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層を形成した。

乾燥後の有機物重量は 80 g/m^2 であった。

【0063】

【表1】

無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の配合

配合	重量部
活性アルミナ	70
アクリルエマルジョン	30
分散剤「共栄化学(株) 製フローレンTG-750W」	17.5
湿潤剤「共栄化学(株) 製フローレンD-90」	0.5
消泡剤「共栄化学(株) 製アクアレン8020」	0.5
水	40

【0064】

得られた無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層上に、表2の配合に基づいて調整した塗布液を、スクリーン印刷により、乾燥後の第二層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ となるように製膜した後、 150°C で乾燥してサンプルを作製した。

乾燥後の有機物重量は 10 g/m^2 であった。

無機充填剤として酸化チタンと炭酸カルシウムを用いた。酸化チタンの平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、炭酸カルシウムの平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

有機物バインダーは有機物乳濁液（エチレン酢酸ビニル）を用いた。

用いた有機物乳濁液のガラス転移温度は 0°C であった。

【0065】

【表2】

配合	重量部
酸化チタン	10
炭酸カルシウム	20
有機物乳濁液	25
分散剤「共栄化学(株) 製フローレンTG-750W」	3
湿润剤「共栄化学(株) 製フローレンD-90」	0.4
消泡剤「共栄化学(株) 製アクアレン8020」	0.2
水	10

【0066】

実施例2

実施例1で得られたサンプル上にさらに、表3の配合の撥水性樹脂層を形成したサンプルを作製した。撥水性添加剤として、ザ・インテック(株)製フルオロアクリレート系撥水性添加剤オーデKCRDOPニス[有効成分15wt%]をイソプロピルアルコールと水からなるザ・インテック(株)製オーデKS溶剤で希釈したもの用いた。撥水性樹脂層のコーティングはグラビア印刷で、乾燥後の第二層の厚みが0.2μmとなるように製膜した後、150℃で乾燥してサンプルを得た。

【0067】

【表3】

配合	重量部
フルオロアクリレート系撥水添加剤	100
オーデKS溶剤	30

【0068】

実施例3

実施例1で得られたサンプル上にさらに、グラビア印刷法にて絵柄を印刷し、意匠層を作製した。

さらにその意匠層上に実施例2と同様にして撥水性樹脂層を形成してサンプルを得た。

【0069】

実施例4

実施例1で用いた第二層の塗布液（68.6重量部）に、ゼオライトに銀が担持された市販の抗菌剤を3重量部添加した以外は、実施例1と同様にしてサンプルを得た。

【0070】

実施例5

実施例1で用いた第二層の塗布液に、市販のトリアゾール系防カビ剤を0.5重量部添加した以外は、実施例1と同様にしてサンプルを得た。

【0071】

実施例6

実施例2で用いた撥水性樹脂層に市販の光触媒酸化チタン粉末を5重量部添加した以外は、実施例2と同様にしてサンプルを得た。

【0072】

実施例7

実施例1で用いた第二層の塗布液に、フッ素樹脂系撥水性添加剤を5重量部添加した以外は、実施例1と同様にしてサンプルを得た。

【0073】

比較例1

実施例1の無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層のみを実施例1と同様の方法で形成したものを比較例に用いた。

【0074】

比較例2

比較例1のサンプルに、撥水性樹脂層を実施例2と同様にして形成してサンプルを得た。

【0075】

比較例3

実施例1の無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層層の上に、透湿・防水性フィルムを熱ラミネートしてサンプルを作製した。

透湿・防水性フィルムはポリエチレン系多孔質フィルム [トクヤマ(株) 製、商品名ポーラムPUH35, 厚み35 μm , 最大細孔径1.1 μm] を用いた。

【0076】

比較例4

実施例1の無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層の上に、水性ウレタン樹脂をグラビア印刷法により、乾燥後の厚みが5 μm となるように製膜した。

水性ウレタン樹脂は、大日精化工業(株) 製商品名ダイプラコートAQW用表面処理剤を用いた。

【0077】

比較例5

市販のビニルクロスを比較例として用いた。

【0078】

[評価方法]

(1) タバコのヤニ付着促進試験

所定容積の箱(容積；3600cm³, 下部のみ開放)の側面にサンプル(5×5cm)を貼り付け、箱の下部よりタバコの煙を入れ、ヤニ付着前後の汚染状態を色差で評価した。タバコは、JT製マイルドセブン5本(タール12mg/本、ニコチン0.9mg/本)を試験に用いた。色差は、日本電色工業(株) 製色差計ND-300Aで測定した。

(2) 吸放湿特性の測定方法

先ず、測定サンプルを23℃、33%R.H.の恒温恒湿槽中で平衡にさせる。次にサンプルを23℃、93%R.H.の恒温恒湿槽に入れて、吸湿量を24時間にわたって測定した。そして、再び、23℃、33%R.H.の恒温恒湿槽中に入れて放湿量を測定した。

(3) 耐汚染性評価試験

サンプル表面（第二層を形成した面）に、汚染性物質を滴下し、24時間経過後にJ Kワイパー（（株）クレシア製、商品番号：150-S）にて拭き取り試験を行った。水拭きにより汚れの痕跡がなくなった場合には○、水拭きでは汚れが落ちないが、合成洗剤原液を含ませて丁寧に拭き取った後さらに水で拭き取り、乾拭きで汚れの痕跡がなくなった場合は○、それでもなお汚れの痕跡が残った場合には×で評価結果を示した。

汚染性物質は、コーヒー、醤油、水性青インクを用いた。

（4） 抗菌性の評価

J I S Z 2801に規定されるフィルム密着法に従って抗菌評価を行った。使用する菌株はJ I S Z 2801に従い、グラム陽性菌として黄色ブドウ球菌を、グラム陰性菌として大腸菌を用いた。結果の判定方法もすべてJ I S Z 2801に準拠し、抗菌活性値2.0以上を抗菌性ありとして判定した。

（5） 防カビ性の評価

日本健康住宅協会が定める防カビ試験方法のうち、栄養付加湿式法に準拠して試験を行った。

菌株はAspergillus nigerを用いて行った。

結果の判定方法もすべて日本健康住宅協会が定める防カビ試験方法に準拠し、次の基準にそって判定した。5：菌糸の発育なく、40倍顕微鏡下でも発育は認められない。4：肉眼では菌糸の発育なく、40倍顕微鏡下ではわずかな菌糸の発育が認められる。3：肉眼で間欠的に発育が認められ、40倍の顕微鏡下では、菌糸の発育が顕著に認められる。2：肉眼で明白にカビの集落発生が全試験片面の1/2に認められる。1：肉眼で明白にカビの発育が認められ、全試験片面にカビの発育が拡大している。

（6） 可とう性の評価

サンプルを180度折り曲げ、曲げ部分の外観を目視で評価した。○（ひび割れなし）、△（一部ひび割れあり）、×（全面にひび割れあり）

（7） 防火性の評価

建築基準法に規定されるコーンカラリーメーター試験を行った。

結果の判定も建築基準法に従い、8 MJ/m²以下を合格とした。

【0079】

[評価結果]

図1、及び表4に評価結果を示す。

【0080】

【表4】

	ヤニ △E	吸湿性 (g/m ²)	放湿性 (g/m ²)	コーヒー	醤油	水性青 インク
実施例1	9. 4	100	100	○	○	○
実施例2	8. 7	99	99	◎	◎	◎
実施例3	7. 6	99	99	◎	◎	◎
実施例4	9. 1	98	98	○	○	○
実施例5	8. 6	97	97	○	○	○
実施例6	8. 8	98	98	○	○	○
実施例7	9. 2	99	99	◎	◎	◎
比較例1	22. 5	101	101	○	○	○
比較例2	19. 7	98	98	◎	◎	◎
比較例3	12. 5	61	58	◎	◎	○
比較例4	10. 5	76	75	◎	◎	○
比較例5	8. 9	8	8	○	○	×

【0081】

(タバコのヤニ付着促進試験結果)

表4から明らかなように、無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層上に、無機充填剤を含む第二層を有する実施例1～7は無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層のみの比較例1や比較例1の第一層上に撥水性樹脂層を形成しただけの比較例2に比べ、優れたタバコのヤニ防汚性を有していることが分かった。

【0082】

(吸放湿特性評価結果)

表4から明らかなように、無機充填剤を含む第二層を有する実施例1～7は、無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層のみの比較例1と比較して、吸放湿特性はほとんど低下していないことが分かった。

また、図1から明らかなように、吸放湿速度もほとんど低下していないことが分かった。

また、無機充填剤を含む第二層に抗菌剤を配合した実施例4、防カビ剤を配合した実施例5では、抗菌剤、防カビ剤の添加による影響はなく、ヤニ防汚性、吸放湿性能ともに良好であった。

無機充填剤を含む第二層と撥水性樹脂層の間に意匠を形成した実施例3も同様に良好であった。

比較例3のフィルムをラミネートしたサンプル、比較例4のウレタン樹脂を用いたサンプルでは、ヤニ防汚性はある程度発揮されているものの、実施例と比べて効果が小さく、また吸放湿性能も低下している。

また、図1から明らかなように、吸放湿速度の低下が著しい。

【0083】

(耐汚染性評価試験結果)

表4に評価結果を示したとおり、無機充填剤を含む第二層の上にさらに撥水性樹脂層を形成した実施例2、3、及び無機充填剤を含む第二層に撥水性添加剤を配合した実施例7はコーヒーなどの液性の汚れに対する防汚性も兼ね備えていることが分かった。

【0084】

(抗菌性能の評価結果)

表5に抗菌性能の評価結果を示す。

【0085】

【表5】

例	抗菌活性値	
	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例4	4. 1	6. 5
比較例1	0. 1	0. 2
比較例5	0. 2	0. 1

【0086】

表5から明らかなように、抗菌剤を配合した実施例4のサンプルは黄色ブドウ球菌、大腸菌のいずれに対しても、抗菌活性値が2. 0を大きく上回り、良好な抗菌性が確認された。

一方で抗菌剤を配合していない比較例1、比較例5の市販ビニルクロスでは抗菌性は認められなかった。

【0087】

(防カビ性能の評価結果)

表6に防カビ性能の評価結果を示す。

【0088】

【表6】

例	判定
実施例5	5：菌糸の発育なし
比較例1	1：全試験片面にカビが発育
比較例5	2：全試験片面の1／2にカビが発育

【0089】

表6から明らかなように、防カビ剤を配合した実施例5のサンプルでは、40倍の顕微鏡下でも菌糸の発育は認められず、良好な防カビ性能が確認された。

一方で、防カビ剤を配合していない比較例1、比較例5の市販ビニルクロスで

は防カビ性能は認められなかった。

【0090】

(可とう性の評価)

実施例1～7のサンプルの評価結果はすべて「○(ひび割れなし)」であった

。

【0091】

(防火性の評価)

実施例1～7のサンプルはすべて総発熱量8MJ/m²以下であり、結果はすべて「合格」であった。

【0092】

【発明の効果】

本発明によれば、水蒸気の吸放湿性能及び室内の有害化学物質ガス、生活不快臭の吸着除去性能に優れるとともに、タバコのヤニなどの防汚性を有する機能性部材を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】吸放湿性能の評価結果を示す図である。

【図2】実施例1の構造断面図である。

【図3】実施例2の構造断面図である。

【図4】実施例3の構造断面図である。

【図5】実施例4の構造断面図である。

【図6】実施例5の構造断面図である。

【図7】実施例6の構造断面図である。

【図8】実施例7の構造断面図である。

【図9】比較例1の構造断面図である。

【図10】比較例2の構造断面図である。

【図11】比較例3の構造断面図である。

【図12】比較例4の構造断面図である。

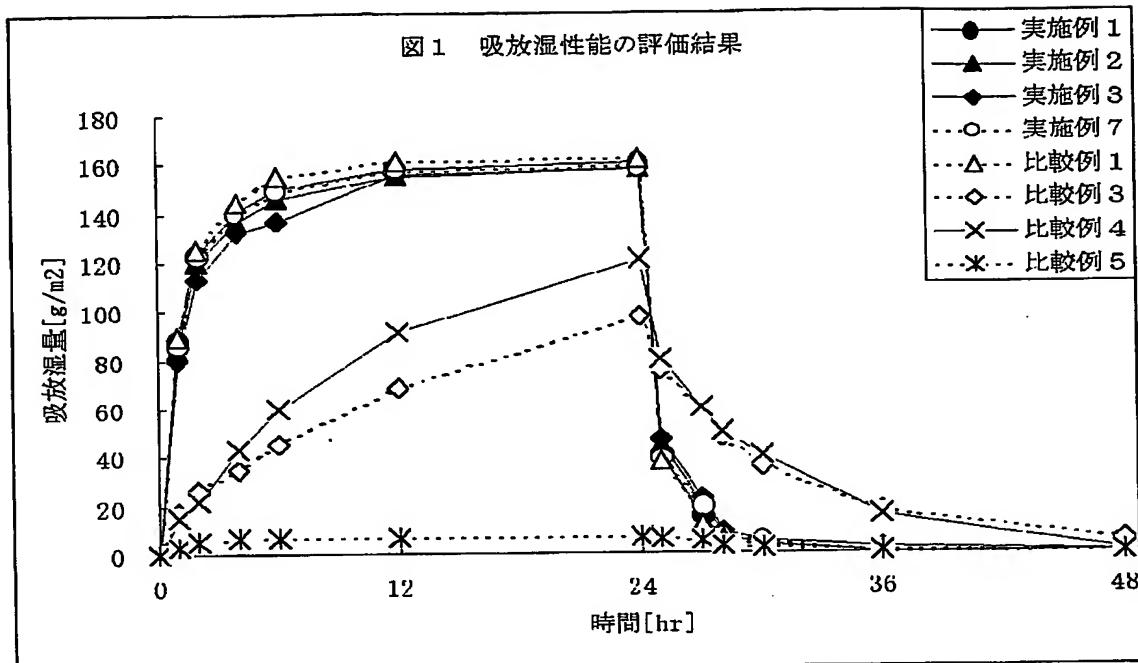
【符号の説明】

1：基材、2：無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層、3：無機充填剤第二層、4：撥水性樹脂層、5：意匠層、6：抗菌剤、7：防カビ剤、8：光触媒研究G、9：撥水性添加剤、10：ラミネートフィルム、11：ウレタン樹脂

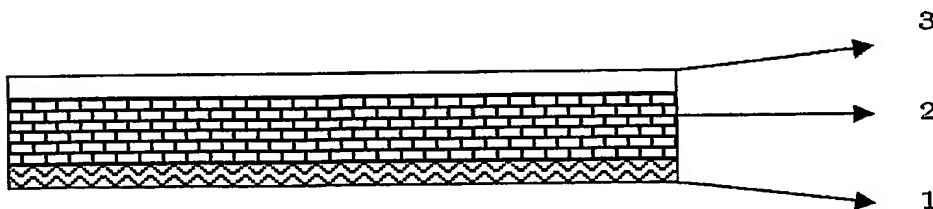
【書類名】

図面

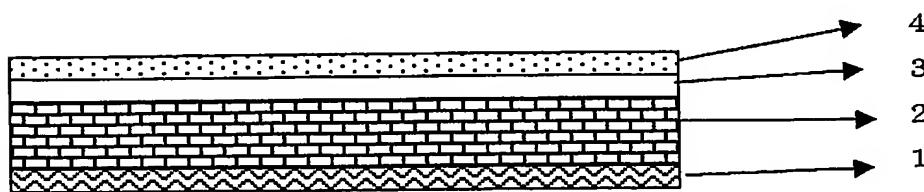
【図 1】



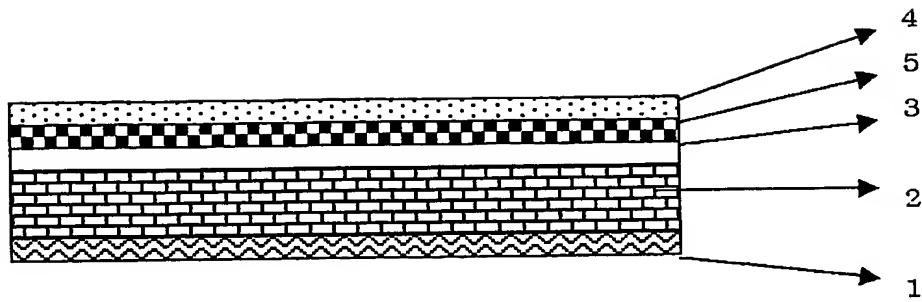
【図 2】



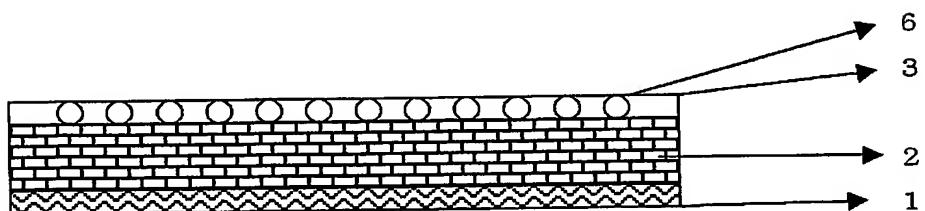
【図 3】



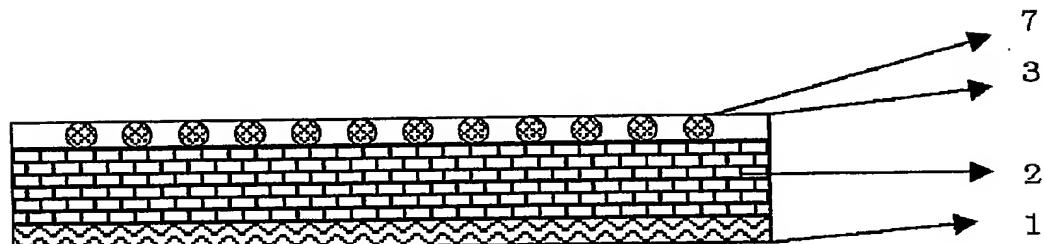
【図 4】



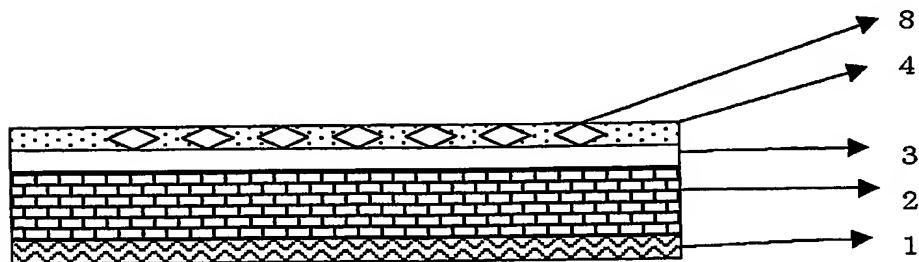
【図 5】



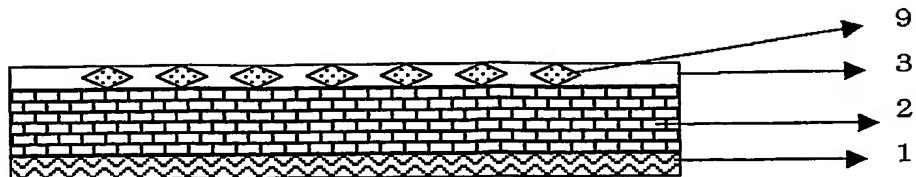
【図 6】



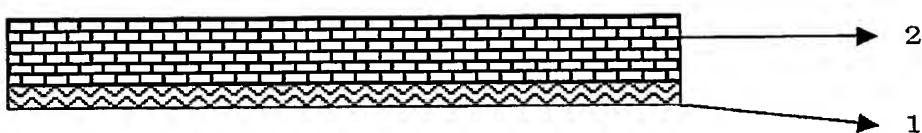
【図 7】



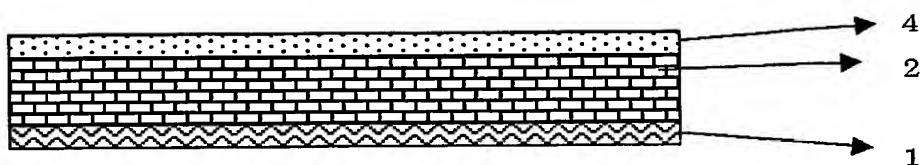
【図8】



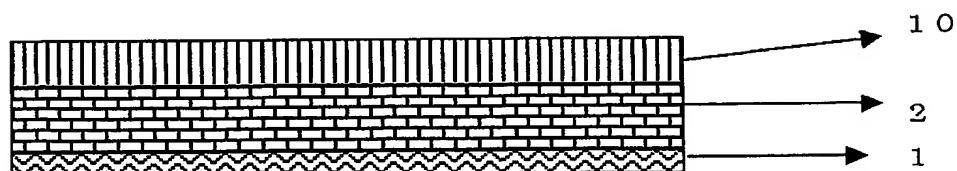
【図9】



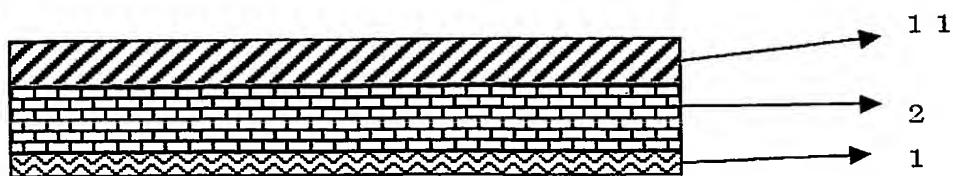
【図10】



【図11】



【図12】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】無機多孔質体への水蒸気の吸脱着により空間の相対湿度を自律的に制御するとともに、有害化学物質、生活不快臭の吸着、除去機能、および抗菌、防カビ機能を有し、さらに防汚性にも優れた機能性部材を安価に提供する。

【解決手段】基材上に形成された無機多孔質体と有機物エマルジョンとを含む混合物の乾燥物からなる第一層と、第一層の表面の略全面にわたって無機充填剤が有機物バインダーによって固定化された第二層を有する機能性部材であって、前記第二層の有機物バインダーの含有量が、無機充填剤100体積部に対して30～300体積部である。

【選択図】なし。

特願 2003-085564

出願人履歴情報

識別番号 [000010087]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
氏名 東陶機器株式会社